

UMR 7616 UPMC/CNRS
case courrier 137
Place Jussieu, Tour 12-13 4e étage, Paris 5e

Proposition de stage post-doctoral (durée 12 mois) à partir de septembre 2013

Etude DFT de l'addition conjuguée catalysée par des complexes de cuivre et du piégeage des énolates formés : mécanismes et sélectivités

Porteur de projet : H. Gérard ; tél. : 01 44 27 96 62 ; helene@lct.jussieu.fr

Présentation du sujet :

Le travail du post-doctorant portera essentiellement sur i) le calcul des mécanismes de reaction d'addition conjugué sur les aldéhydes et de capture de l'énolate ; ii) la rationalisation de l'effet des ligands, de l'électrophile, du nucléophile et de la nature du métal sur la sélectivité de ces mécanismes. Ces questions sont en effet des points clés dans le développement de processus organométalliques de synthèse viables d'un point de vue économique et environnemental impose nombre de contraintes sur les systèmes envisagés : ligands obtenus via des voies courtes, efficaces et peu onéreuses, métaux peu toxiques et bon marché, systèmes performants. Les processus séquentiels et catalytiques étudiés dans ce projet sont des voies privilégiées vers ces objectifs, mais qui revêtent le plus souvent un aspect « boite noire » qui rendent leur utilisation dans le cadre de synthèse de produits complexes hasardeux. La rationalisation des produits de réaction, dans le cadre d'une étude théorique des mécanismes réactionnels couplée à une analyse des voies préférentielles par des méthodes interprétatives, permet de fournir le « mode d'emploi » associé à la « boite à outils » que sont ligands et centres organométalliques. Néanmoins, la modélisation de ces processus reste un défi : il est nécessaire de déterminer quelles sont les espèces présentes en solution ou catalytiquement actives, dans des environnements complexes avec des molécules fortement fonctionnalisées. Ces travaux nécessitent donc le développement de stratégies de modélisation innovantes, en relation étroite avec les partenaires expérimentaux. Le candidat possédera donc une expérience dans le calcul de mécanismes réactionnels du fait du grand nombre de chemins concurrentiels qui devront être examinés. Des connaissances en chimie organométallique de base sont également nécessaires pour assure l'échange avec les équipes partenaires.

Intégration du projet dans un réseau de recherche

Le chercheur sera accueilli au Laboratoire de Chimie Théorique dans le groupe « Sélectivités et environnement ». D'un point de vue méthodologique, il pourra bénéficier de l'expertise des groupes « Méthodes pour la structure électronique » et « Concepts et modèles interprétatifs ».

Le sujet proposé se place dans le cadre du projet ANR Blanc SCATE (M. Mauduit, Rennes), qui vise à développer des méthodologies originales à fort potentiel en respectant les critères d'une chimie viable du point de vue économique et environnemental Ce projet de recherche réunit, en plus du LCT, 4 équipes de recherche spécialisées dans le domaine de la catalyse organométallique au cuivre [(UMR6226-ENSC de Rennes (Dr. M. Mauduit), Université de Genève (Pr. A. Alexakis) ainsi que dans le domaine de la synthèse totale de molécules naturelles [ENSC de Montpellier (Pr. J.-M. Campagne), Queensland University - Australie (Pr. C. Williams)].





